

2003/538847
PCT/EP 03/12811

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EPO/EI03/12811



REC'D - 5 FEB 2004
WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 58 671.3

Anmeldetag:

13. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber:

Merck Patent GmbH,
Darmstadt/DE

Bezeichnung:

Ionische Flüssigkeiten mit $[N(CF_3)_2]^-$ -Anionen

IPC:

C 07 D, C 07 F, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 08. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Wehner

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

Wehner

A 9161
OG/OC
EDV-L

BEST AVAILABLE COPY

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
64271 Darmstadt**

Ionische Flüssigkeiten mit $[N(CF_3)_2]^-$ -Anionen

Ionische Flüssigkeiten mit $[N(CF_3)_2]^-$ -Anionen

Die vorliegende Erfindung betrifft Salze aus Bis(trifluormethyl)imid-Anionen und gesättigten, teilweise oder ganz ungesättigten, heterocyclischen Kationen, ein
5 Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als ionische Flüssigkeiten.

Ionische Flüssigkeiten oder flüssige Salze sind ionische Spezies, die aus einem organischen Kation und einem i.d.R. anorganischen Anion bestehen. Sie enthalten keine neutralen Moleküle, und weisen Schmelzpunkte kleiner 373 K auf. Im Stand
10 der Technik sind eine Vielzahl von Verbindungen bekannt, die als ionische Flüssigkeiten Verwendung finden. Insbesondere sind sie auch Gegenstand einer Reihe von Patenten bzw. Patentanmeldungen.

So wurden lösungsmittelfreie ionische Flüssigkeiten erstmals von Hurley und Wier
15 in einer Reihe von US-Patenten (US 2,446,331, US 2,446,339 und US 2,446,350) offenbart. Diese „bei Raumtemperatur geschmolzenen Salze“ enthielten $AlCl_3$ und eine Vielzahl von n-Alkylpyridinium-Halogeniden.

Die US 5,827,602 beschreibt hydrophobe ionische Flüssigkeiten mit einem weiten
20 elektrochemischen Fenster zur Verwendung als Elektrolyten in Batterien. Diese Salze haben bestimmte 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Kationen und polyatomare Anionen mit einem van der Waals-Radius größer 100 Å³, beispielsweise halogenierte Alkylsulfonimide, Mono- oder Diperfluorsulfonate, fluorierte Alkylfluorphosphate.

Darüber hinaus wurden in den letzten Jahren einige Übersichtsartikel zu diesem Thema veröffentlicht (R. Sheldon „Catalytic reactions in ionic liquids“, *Chem. Commun.*, 2001, 2399-2407; M.J. Earle, K.R. Seddon „Ionic liquids. Green solvent for the future“, *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000), 1391-1398; P. Wasserscheid, W.
30 Keim „Ionische Flüssigkeiten – neue Lösungen für die Übergangsmetallkatalyse“, *Angew. Chem.*, 112 (2000), 3926-3945; T. Welton „Room temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis“, *Chem. Rev.*, 92 (1999), 2071-2083; R. Hagiwara, Ya. Ito „Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions“, *Journal of Fluorine Chem.*, 105 (2000), 221-227).

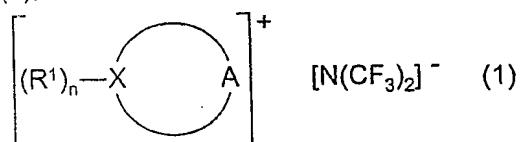
Die EP 1 081 129 offenbart stabile $\text{N}(\text{CF}_3)_2^-$ -Salze mit Tetraalkylammonium- und vergleichbaren Kationen. Es werden weder heterocyclische Kationen noch eine Verwendung der offebarten Verbindungen als ionische Flüssigkeiten beschrieben.

5 Die Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten, z.B. Schmelzpunkt, thermische und elektrochemische Stabilität, Viskosität, werden stark von der Natur des Anions beeinflusst. Demgegenüber können die Polarität und die Hydrophilie bzw. Lipophilie durch die geeignete Wahl des Kation/Anion-Paares variiert werden.

10 Daher besteht Bedarf an neuen ionischen Flüssigkeiten mit varierten Eigenschaften, die zusätzliche Möglichkeiten hinsichtlich ihrer Verwendung ermöglichen.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue stabile Verbindungen mit wertvollen Eigenschaften, die als ionische Flüssigkeiten verwendet werden können, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch das Bereitstellen von Salzen gemäß der allgemeinen Formel (1).



20 die ein Bis(trifluormethyl)imid-Anion und ein gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes, heterocyclisches Kation haben.

Dabei bedeuten:

25 X N, P, O oder S

n eine ganze Zahl ausgewählt aus 0, 1 oder 2, derart dass X entsprechend seiner Bindungswertigkeit abgesättigt ist, vermehrt um 1,

30 A eine gesättigte, teilweise oder ganz ungesättigte 3- bis 8-gliedrige Kohlenwasserstoffkette, bei der alle Kohlenstoffatome bis auf eines durch gleiche oder unterschiedliche Heteroatome, ausgewählt aus N, P, O und S, ersetzt

sein können;

wobei die Kohlenstoffatome der Kohlenwasserstoffkette und die darin befindlichen Heteroatome entsprechend ihrer Bindungswertigkeit mit Substituenten R² abgesättigt sind,

5

R¹, R² -H mit der Maßgabe, dass keine Bindung zum positiv geladenen Heteroatom vorliegt,
geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 Kohlenstoffatomen
geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 Kohlenstoffatomen und

10

einer oder mehreren Doppelbindungen

geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2-20 Kohlenstoffatomen und
einer oder mehreren Dreifachbindungen
gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit
3-7 Kohlenstoffatomen

15

Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, mit der Maßgabe, dass für
X = N, O, S keine Halogen-Heteroatom-Bindung vorliegt,

-NO₂ mit der Maßgabe, dass keine Bindung zum positiv geladenen
Heteroatom vorliegt,

-CN mit der Maßgabe, dass keine Bindung zum positiv geladenen
Heteroatom vorliegt,

20

wobei die R² und/oder R¹ in unterschiedlicher und/oder gleicher
Position des heterocyclischen Ringes jeweils gleich oder verschieden
sind,

25

wobei die R² und/oder R¹ paarweise durch Einfach- oder
Doppelbindung miteinander verbunden sein können,

30

wobei ein oder mehrere R² und/oder R¹ teilweise oder vollständig mit
Halogenen, insbesondere -F und/oder -Cl, oder teilweise mit -CN oder
-NO₂, substituiert sein können, mit der Maßgabe, dass nicht alle R² und
R¹ vollständig halogeniert sind,

35

und wobei ein oder zwei Kohlenstoffatome des R¹ und/oder R² durch
Heteroatome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt aus der Gruppe
-O-, -C(O)-, C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₂O-, -N=, -P=, -NH-, -PH-,
-NR'- und -PR'- mit R' = nicht, teilweise oder perfluoriertes C₁- bis

C_6 -Alkyl oder $-C_6F_5$, ersetzt sein können, wobei die α -Position des R^1 für $X = O, S$ nicht ersetzt ist.

Unter Bindungswertigkeit des Atoms wird im Sinne der vorliegenden Erfindung die

5 Anzahl der Bindungen, die von einem neutralen Atom ausgehen bzw. die Anzahl der Elektronenpaare, die ein neutrales Atom in einem Molekül mit anderen Atomen teilt und die in vereinfachter Darstellung der Elektronenformeln als Valenzstriche abgebildet werden, verstanden. Erfindungsgemäß besitzen Stickstoff- und Phosphoratome daher eine Bindungswertigkeit von 3, Sauerstoff- und Schwefelatome eine Bindungswertigkeit von 2 und Kohlenstoffatome eine Bindungswertigkeit von 4. Phosphoratome können, wenn sie neutrale Atome des Kations sind, auch eine Bindungswertigkeit von 5 haben.

Unter vollständig ungesättigten Verbindungen oder Substituenten werden im
15 Sinne der vorliegenden Erfindung auch aromatische Verbindungen bzw. aromatische Substituenten verstanden.

Bei den erfindungsgemäßen Verbindungen handelt es sich um Salze, die ein $N(CF_3)_2^-$ -Anion und als Kation einen heterocyclischen 4- bis 9-gliedrigen Ring, der gesättigt oder ungesättigt ist, besitzen. Als Heteroatome kommen dabei N, P, O oder S in Frage. Neben dem die positive Ladung tragenden Heteroatom kann der heterocyclische Ring noch weitere, gleiche oder unterschiedliche Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe N, P, O und S enthalten; der Ring enthält jedoch mindestens ein Kohlenstoffatom.

Als erfindungsgemäße Kationen geeignet sind heterocyclische Verbindungen, die stabil, insbesondere die isolierbar, sind.

Alle Atome des heterocyclischen Ringes tragen jeweils so viele gleiche oder
30 verschiedene Substituenten R^1 bzw. R^2 , dass sie entsprechend ihrer Bindungswertigkeit abgesättigt sind. Bei dem positiv geladenen Heteroatom entspricht die Anzahl der Substituenten der um 1 erhöhten Bindungswertigkeit.

Im folgenden sind einige Beispiele aufgeführt, die die erfindungsgemäße Anzahl
35 der Substituenten pro Ringatom dokumentieren sollen: Einfach ungesättigte oder aromatische, also sp^2 -hybridisierte, Kohlenstoffatome besitzen einen Substituenten während gesättigte sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome zwei

Substituenten haben. Ein mit Doppelbindung in den cyclischen Ring gebundenes Sauerstoff- oder Schwefelatom, welches die positive Ladung trägt, besitzt genauso wie ein einfach in den cyclischen Ring gebundenes Sauerstoff- oder

Schwefelatom ohne positive Ladung und ein mit Doppelbindung in den cyclischen Ring gebundenes Stickstoff- oder Phosphoratom ohne positive Ladung keinen

5 Substituenten. Einen Substituenten tragen einfach in den cyclischen Ring gebundene Sauerstoff- oder Schwefelatome mit positiver Ladung sowie mit Doppelbindung in den cyclischen Ring gebundene Stickstoff- oder Phosphoratome mit positiver Ladung und einfach in den cyclischen Ring gebundene Stickstoff- oder Phosphoratome ohne positive Ladung.

Als Substituenten R¹, R² des heterocyclischen Ringes kommen erfindungsgemäß dabei neben Wasserstoff in Frage: C₁- bis C₂₀-, insbesondere C₁- bis C₁₂-Alkyl-

15 gruppen, C₂- bis C₂₀-, insbesondere C₂- bis C₁₂-, Alkenyl- oder Alkinylgruppen, gesättigte oder ungesättigte, d.h. auch aromatische, C₃- bis C₇-Cycloalkylgruppen,

NO₂, CN oder Halogene. Für die Halogene gilt dabei allerdings einschränkend, dass sie nur als Substituenten an Kohlenstoffatomen oder an Phosphoratomen des heterocyclischen Ringes, nicht aber an den Heteroatomen N, O, S auftreten.

20 H, NO₂ und CN treten nicht als Substituenten des positiv geladenen Heteroatoms auf.

Die Substituenten R¹, R² können auch paarweise derart verbunden sein, dass bi- oder polycyclische Kationen entstehen. Die Substituenten können teilweise oder vollständig mit Halogenatomen, insbesondere mit F und/oder Cl, oder teilweise mit CN oder NO₂ substituiert sein und ein oder zwei Heteroatome oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe O, C(O), C(O)O, S, S(O), SO₂, SO₂O, N, P, NH, PH, NR¹, PR¹, enthalten. In Fall einer vollständigen

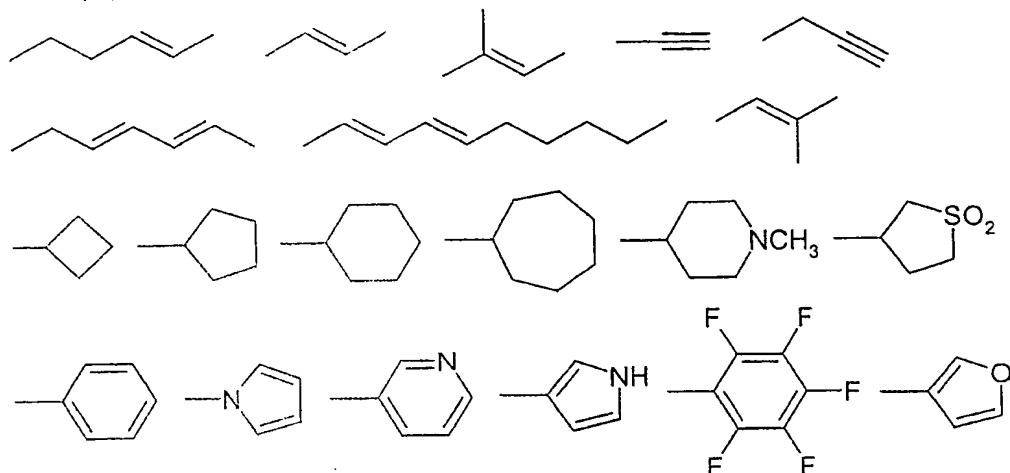
25 Halogenierung dürfen jedoch nicht alle vorhandenen Substituenten R¹ und R² vollständig halogeniert sein, d.h. mindestens ein R¹ und/oder R² ist nicht perhalogeniert.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für erfindungsgemäße Substituenten des heterocyclischen Kations:

-F, -Cl, -Br, -I, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -CH(CH₃)₂, -C₄H₉, -C(CH₃)₃, -C₅H₁₁, -C₆H₁₃,

35 -C₆H₁₃, -C₇H₁₅, -C₈H₁₇, -C₉H₁₉, -C₁₀H₂₁, -C₁₂H₂₅, -C₂₀H₄₁, -OCH₃, -OCH(CH₃)₂, -CH₂OCH₃, -C₂H₄OCH(CH₃)₂, -SCH₃, -SCH(CH₃)₂, -C₂H₄SC₂H₅, -C₂H₄SCH(CH₃)₂, -S(O)CH₃, -SO₂CH₃, -SO₂C₂H₅, -SO₂C₃H₇, -SO₂CH(CH₃)₂, -CH₂SO₂CH₃,

-OSO₂CH₃, -OSO₂CF₃, -CH₂N(H)C₂H₅, -C₂H₄N(H)C₂H₅, -CH₂N(CH₃)CH₃,
 -C₂H₄N(CH₃)CH₃, -N(CH₃)₂, -N(CH₃)C₃H₅, --N(CH₃)CF₃, O-C₄H₈-O-C₄H₉,
 -S-C₂H₄-N(C₄H₉)₂, -OCF₃, -S(O)CF₃, -SO₂CF₃, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇, -C₄F₉, -C(CF₃)₃,
 -CF₂SO₂CF₃, -C₂F₄N(C₂F₅)C₂F₅, -CF=CF₂, -C(CF₃)=CFCF₃, -CF₂CF=CFCF₃,
 5 -CF=CFN(CF₃)CF₃, -CFH₂, -CHF₂, -CH₂CF₃, -C₂F₂H₃, -C₃FH₆, -CH₂C₃F₇,
 -C(CFH₂)₃, -CHO, -C(O)OH, -CH₂C(O)OH, -CH₂C(O)CH₃, -CH₂C(O)C₂H₅,
 -CH₂C(O)OCH₃, CH₂C(O)OC₂H₅, -C(O)CH₃, -C(O)OCH₃,



10

Das [N(CF₃)₂]⁻-Anion besitzt nach Modellrechnungen einen van der Waals-Radius von 90,90 Å³ und ist damit relativ klein im Vergleich zu den nach dem Stand der

Technik bekannten Anionen von ionischen Flüssigkeiten.

15 Die erfindungsgemäßen Salze sind nicht hydrophob, d.h. sie mischen sich zumindest in gewissem Umfang mit Wasser.

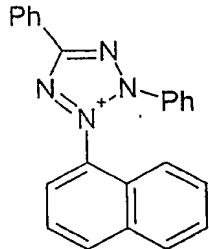
20 Darüber hinaus sind die erfindungsgemäßen Salze vorteilhafterweise sehr gut in organischen Lösungsmitteln löslich.

Im Vergleich zu bekannten flüssigen Salzen besitzen die erfindungsgemäßen Salze überraschenderweise eine niedrige Viskosität.

25 Vorteilhafterweise sind die erfindungsgemäßen Salze stabil. Sie können bei Raumtemperatur isoliert und gelagert werden.

Ferner sind die erfundungsgemäßen Salze relativ leicht herstellbar, während insbesondere das aus dem Stand der Technik bekannte $[N(SO_2CF_3)_2]^-$ -Anion nur schwer zugänglich und insbesondere sehr teuer ist.

5 In erfindungsgemäß bevorzugten Salzen besitzt das Kation einen heterocyclischen, gesättigten oder ungesättigten Fünf-, Sechs- oder Siebenring. Beispiel für einen erfindungsgemäßen Fünfring mit nur einem Kohlenstoffatom ist das Tetrazolium-Kation, z.B. in

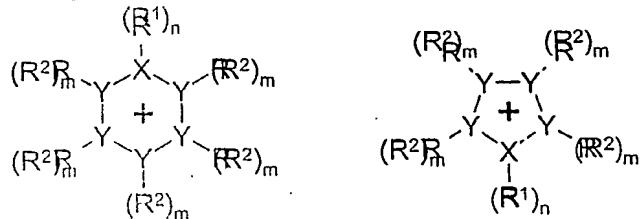


10 In einer weiteren bevorzugten Variante der erfindungsgemäßen Salze enthält der heterocyclische Ring des Kations insgesamt maximal 3 Heteroatome ausgewählt aus N, P, O oder S. Ganz besonders bevorzugt sind bei mehreren Heteroatomen nur maximal 2 Heteroatome direkt benachbart angeordnet.

15 Als Substituenten für den heterocyclischen Ring sind neben Wasserstoffatomen bevorzugt Halogene, insbesondere Fluor, sofern diese nicht an ein Heteroatom mit Ausnahme des Phosphors gebunden sind, geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen, insbesondere -CH₃, -C₂H₅, -n-C₃H₇, -CH(CH₃)₂, -n-C₄H₉, -n-C₆H₁₃ und geradkettige oder verzweigte, teil- oder perfluorierte C₁- bis C₆-Alkylgruppen, insbesondere -CF₃, -C₂F₅, -C₄F₉.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Salze, bei denen das gesättigte, teilweise oder ganz ungesättigte heterocyclische Kation ein Fünf- oder Sechsring mit der folgenden Struktur ist:

25 Sechsring mit der folgenden Struktur ist:



mit X ausgewählt aus der Gruppe N, P, O und S und

Y jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe C, N, P, O und S, wobei mindestens ein Y ein Kohlenstoffatom ist, während die restlichen drei bzw. vier Y Kohlenstoff- oder Heteroatome sein können.

5

Die Anzahl n der Substituenten R¹ am positiv geladenen Heteroatom X entspricht der um 1 erhöhten Bindungswertigkeit, d.h. ungesättigte Sauerstoff- oder Schwefelatome besitzen keine Substituenten, gesättigte Sauerstoff- und Schwefelatome wie auch ungesättigte Stickstoff- und Phosphoratome weisen

10 einen Substituenten R¹ auf und gesättigte Stickstoff- und Phosphoratome haben zwei Substituenten R¹.

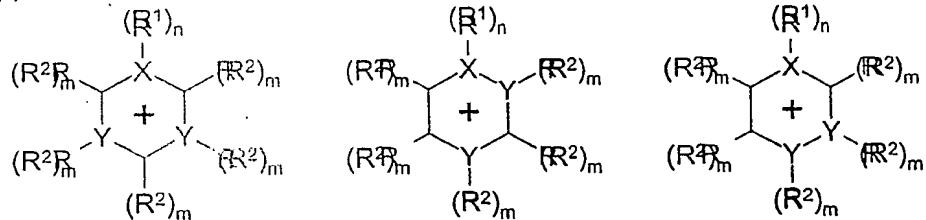
Die restlichen Atome (Y) des heterocyclischen Ringes besitzen jeweils so viele (m) gleiche oder verschiedene Substituenten R², dass sie entsprechend ihrer

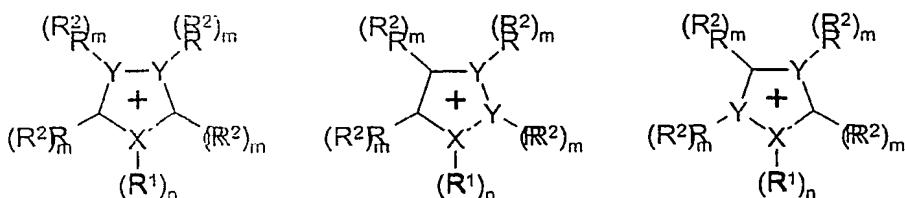
15 Bindungswertigkeit abgesättigt sind. D.H. gesättigte Sauerstoff- und Schwefelatome wie auch ungesättigte Stickstoff- und Phosphoratome besitzen keine Substituenten, gesättigte Stickstoff- und Phosphoratome sowie ungesättigte, sp²-hybridisierte Kohlenstoffatome weisen einen Substituenten R² auf und gesättigte, sp³-hybridisierte Kohlenstoffatome haben zwei Substituenten R².

20

Die Substituenten R¹ bzw. R² sind wie in der allgemeinen Formel (1) definiert.

Besonders bevorzugt sind bei dieser Ausführungsform die Varianten, in denen die Heteroatome des gesättigten oder ungesättigten Fünf- oder Sechsringes des Kations derart verteilt sind, das das Kation ausgewählt ist aus der folgenden Gruppe:

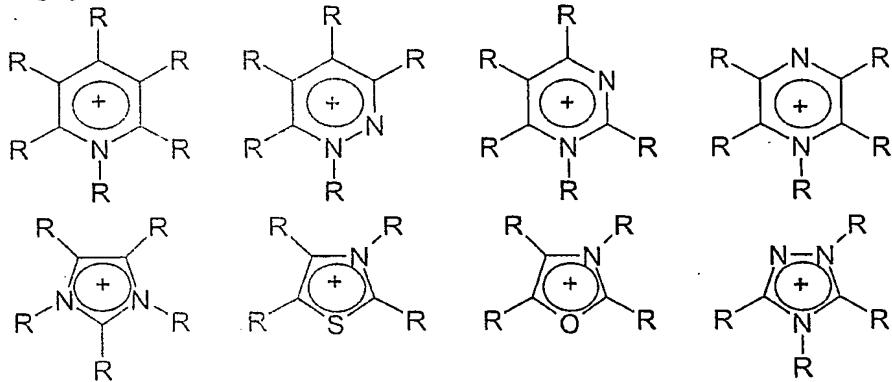




mit X ausgewählt aus der Gruppe N, P, O und S und Y jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe C, N, P, O und S. Die Anzahl n , m der Substituenten R^1 , R^2 am positiv geladenen Heteroatom X bzw. den restlichen Atomen des heterocyclischen Rings sind entsprechend der allgemeinen Formeln für die Fünf- bzw. Sechsring-Kationen definiert. Die Substituenten R^1 bzw. R^2 sind wie in der allgemeinen Formel (1) definiert.

5 Atome des heterocyclischen Rings sind entsprechend der allgemeinen Formeln für die Fünf- bzw. Sechsring-Kationen definiert. Die Substituenten R^1 bzw. R^2 sind wie in der allgemeinen Formel (1) definiert.

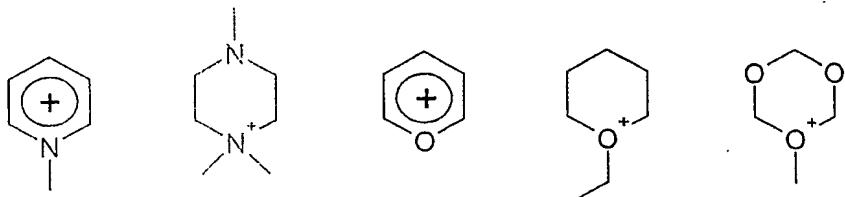
10 Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für derartige erfindungsgemäße Kationen mit einem Fünf- oder Sechsring:

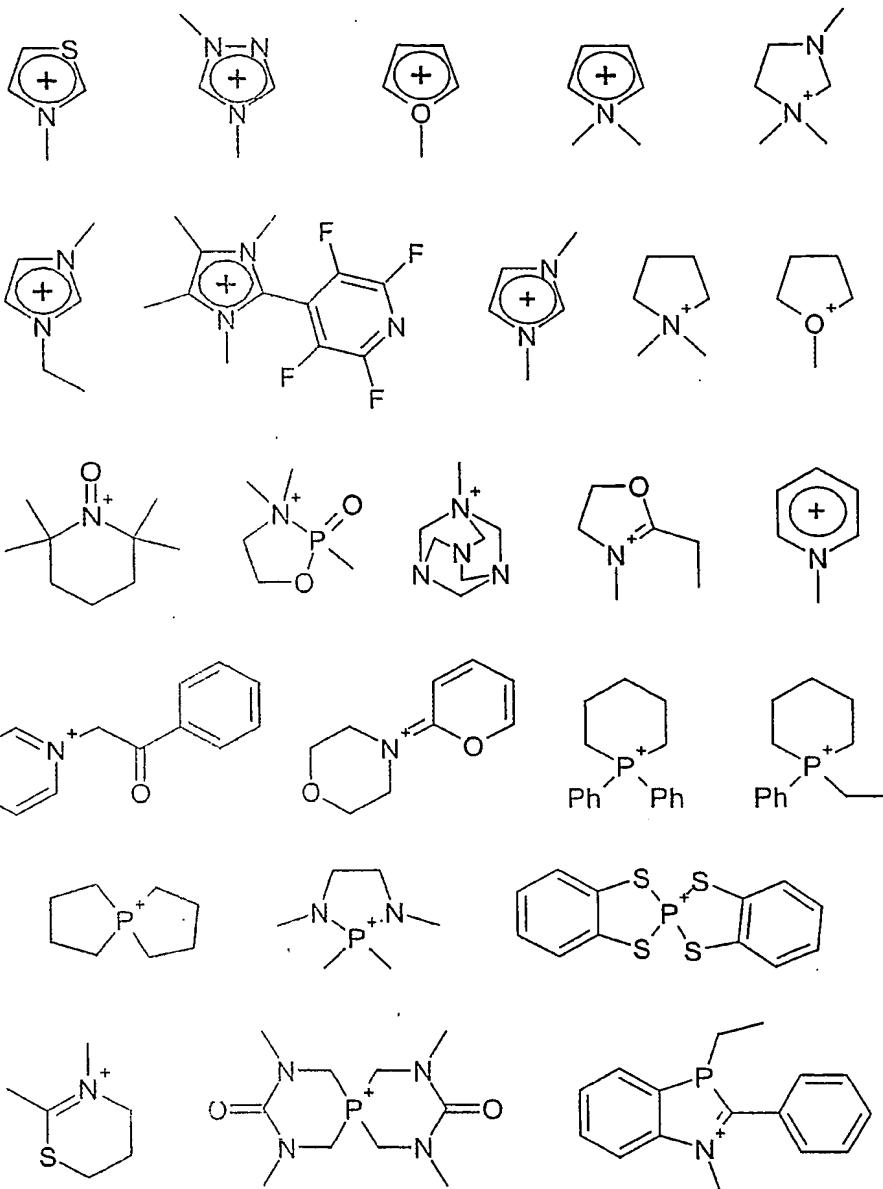


wobei die Substituenten R unabhängig voneinander wie R^1 bzw. R^2 in der allgemeinen Formel (1) definiert sind,

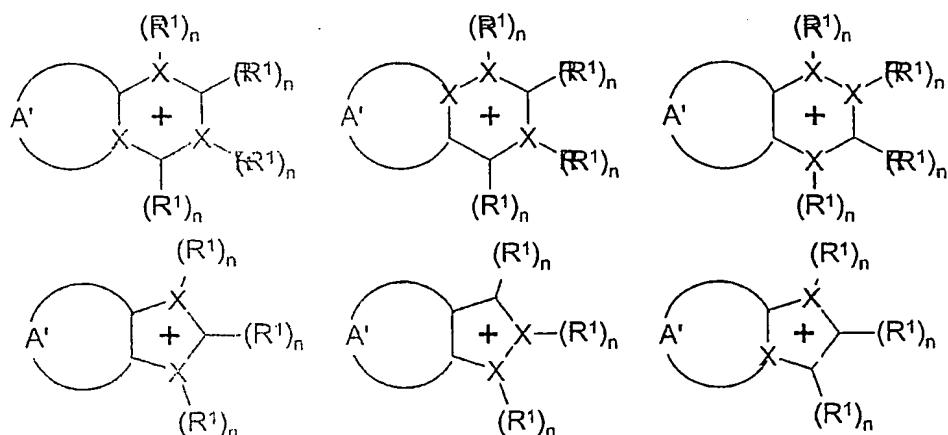
15

sowie





In einer weiteren bevorzugten Variante besitzen erfindungsgemäße Salze ein
gesättigtes, teilweise oder ganz ungesättigtes, heterocyclisches Kation, das einen
15 anneliierten Ring entnält, d.h. ein Kation, in dem zwei benachbarte Substituenten
des heterocyclischen Ringes miteinander verbunden sind, und das ausgewählt ist
aus der folgenden Gruppe:



mit X jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe N, P, O, S und C, wobei mindestens ein X = N, P, O oder S ist.

Die Atome des heterocyclischen Ringes besitzen jeweils so viele (n) gleiche oder verschiedene Substituenten R¹, dass sie entsprechend ihrer Bindungswertigkeit abgesättigt sind, wobei n um 1 vermehrt ist für das Heteroatom X, welches die positive Ladung trägt.

10

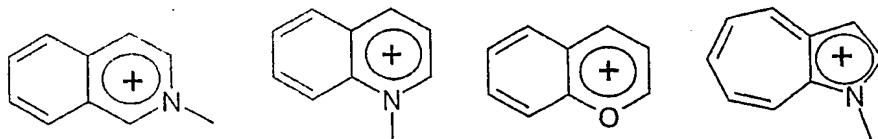
A' hat die Bedeutung einer gesättigten, teilweise oder vollständig ungesättigten 2- bis 7-gliedrigen Kohlenwasserstoffkette, wobei die Kohlenstoffatome der Kohlenwasserstoffkette entsprechend ihrer Bindungswertigkeit mit Substituenten R² abgesättigt sind.

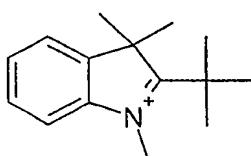
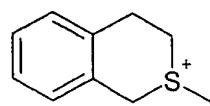
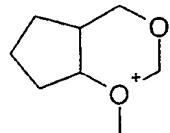
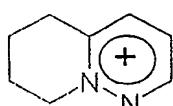
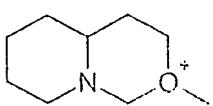
15

Die Substituenten R¹ bzw. R² sind wie in der allgemeinen Formel (1) definiert, wobei die Substituenten R¹ in α-Stellung zum positiv geladenen Heteroatom jedoch keine Methyengruppe direkt benachbart zum heterocyclischen Ring besitzen.

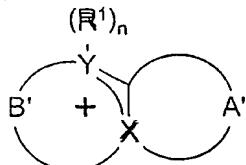
20

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für derartige erfindungsgemäße Kationen :





5 Ferner sind erfahrungsgemäß Salze bevorzugt, bei denen das gesättigte, teilweise oder ganz ungesättigte heterocyclische Kation die folgende Struktur besitzt:



mit X ausgewählt aus der Gruppe N und P und Y ausgewählt aus der Gruppe N, P, O und S.

10

Die Anzahl n der Substituenten R¹ am Heteroatom Y ist 0 im Fall eines Sauerstoff- oder Schwefelatoms und ist 1 im Fall eines Stickstoff- oder Phosphoratoms.

15

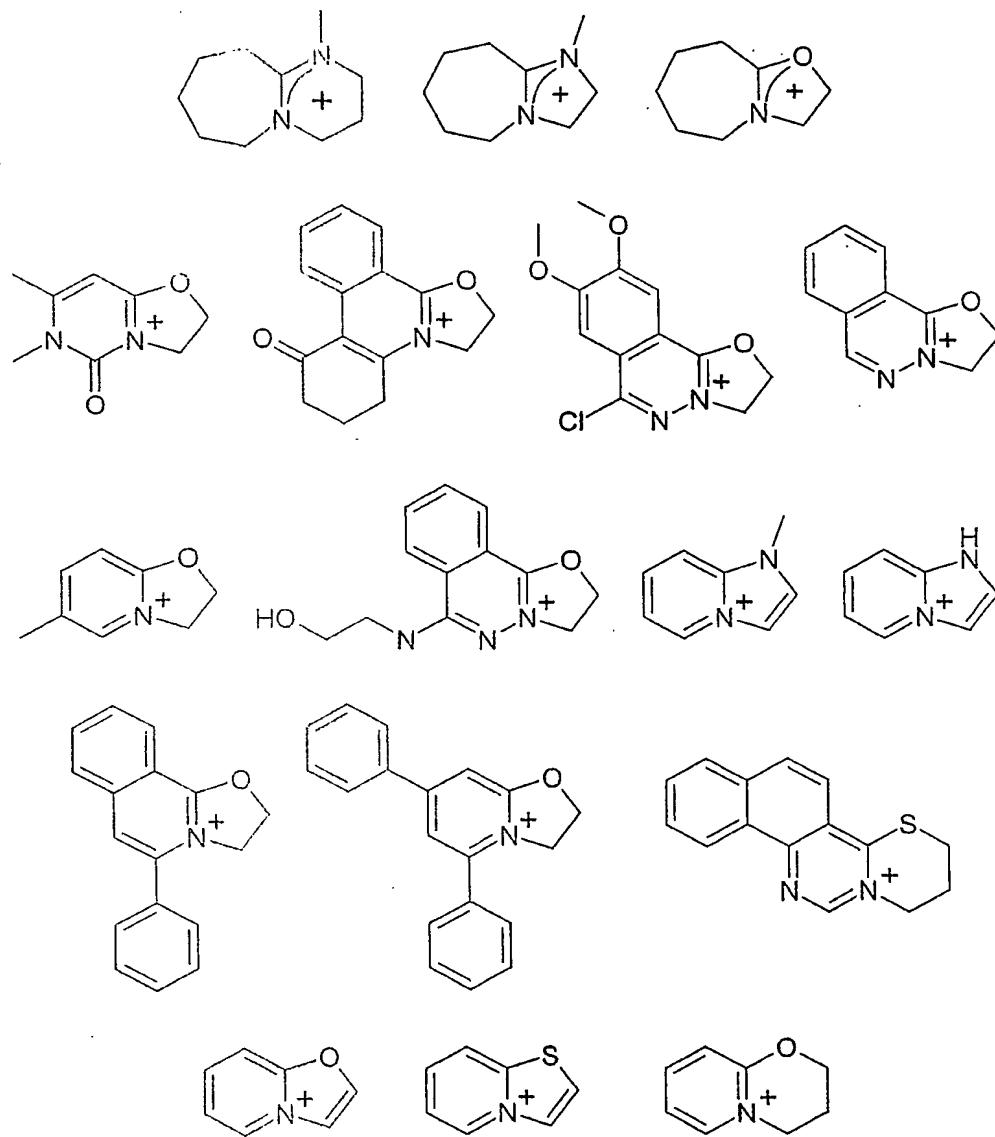
A' hat die Bedeutung einer 2- bis 7-gliedrigen, B' die einer 1- bis 6-gliedrigen Kohlenwasserstoffkette, wobei die Kohlenwasserstoffketten gesättigt, teilweise oder vollständig ungesättigt sind und bei denen alle Kohlenstoffatome bis auf eines durch gleiche oder unterschiedliche Heteroatome, ausgewählt aus N, P, O und S, ersetzt sein können und wobei die Kohlenstoffatome der Kohlenwasserstoffketten A' und B' entsprechend ihrer Bindungswertigkeit mit Substituenten R² abgesättigt sind.

20

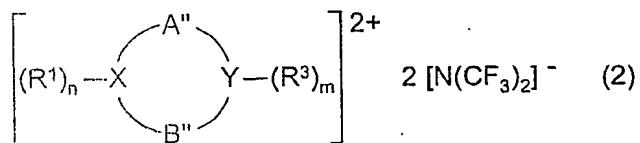
Die Substituenten R¹ bzw. R² sind wie in der allgemeinen Formel (1) definiert.

25

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für derartige erfahrungsgemäße Kationen :



Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Salze gemäß der allgemeinen Formel (2)



die ein Bis(trifluormethyl)imid-Anion und ein gesättigtes oder ungesättigtes, heterocyclisches Dikation enthalten, d.h. einen heterocyclischen 4- bis 9-gliedrigen Ring, der gesättigt oder ungesättigt ist und zwei positiv geladene Heteroatome enthält.

5

Dabei bedeuten:

X, Y jeweils unabhängig voneinander N, P, O oder S

10 n, m eine ganze Zahl ausgewählt aus 0, 1 oder 2, derart dass X, Y jeweils entsprechend ihrer Bindungswertigkeit abgesättigt sind, vermennt um 1,

15 A'', B'' gesättigte, teilweise oder ganz ungesättigte 0- bis 4-gliedrige Kohlenwasserstoffkette,

bei der die Kohlenstoffatome durch gleiche oder unterschiedliche Heteroatome, ausgewählt aus N, P, O und S, ersetzt sein können, wobei in den Ketten A'' und B'' zusammen mindestens ein Kohlenstoffatom enthalten ist und

20 wobei die Kohlenstoffatome der Kohlenwasserstoffketten A'' und B'' und die darin befindlichen Heteroatome entsprechend ihrer Bindungswertigkeit mit Substituenten R² abgesättigt sind,

R¹, R², R³ -H mit der Maßgabe, dass keine Bindung zum positiv geladenen

Heteroatom vorliegt,
geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 Kohlenstoff-
atomen

geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 Kohlenstoff-
atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen

30 geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2-20 Kohlenstoff-
atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen
gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl
mit 3-7 Kohlenstoffatomen

Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, mit der Maßgabe, dass für
35 X = N, O, S keine Halogen-Heteroatom-Bindung vorliegt,
-NO₂ mit der Maßgabe, dass keine Bindung zu einem positiv
geladenen Heteroatom vorliegt,

-CN mit der Maßgabe, dass keine Bindung zu einem positiv geladenen Heteroatom vorliegt,

5 wobei die R¹, R² und/oder R³ in unterschiedlicher und/oder gleicher Position des heterocyclischen Ringes jeweils gleich oder verschieden sind,

10 wobei die R¹, R² und/oder R³ paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können,

15 wobei ein oder mehrere R¹, R² und/oder R³ teilweise oder vollständig mit Halogenen, insbesondere -F und/oder -Cl, oder teilweise mit -CN oder -NO₂, substituiert sein können, mit der Maßgabe, dass nicht alle R¹, R² und R³ vollständig halogeniert sind,

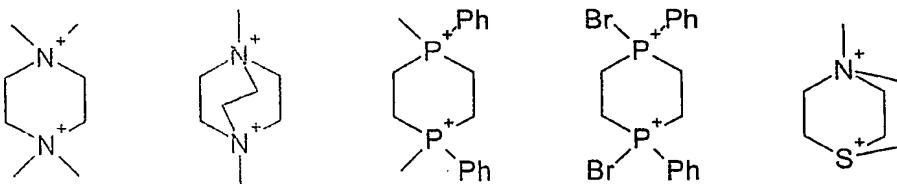
20 15 und wobei ein oder zwei Kohlenstoffatome des R¹, R² und/oder R³ durch Heteroatome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₂O-, -N=, -P=, -NH-, -PH-, -NR'- und -PR' - mit R' = nicht, teilweise oder perfluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl oder -C₆F₅, ersetzt sein können, wobei die α-Positionen des R¹ und des R³ für X = O, S oder Y = O, S nicht ersetzt sind,

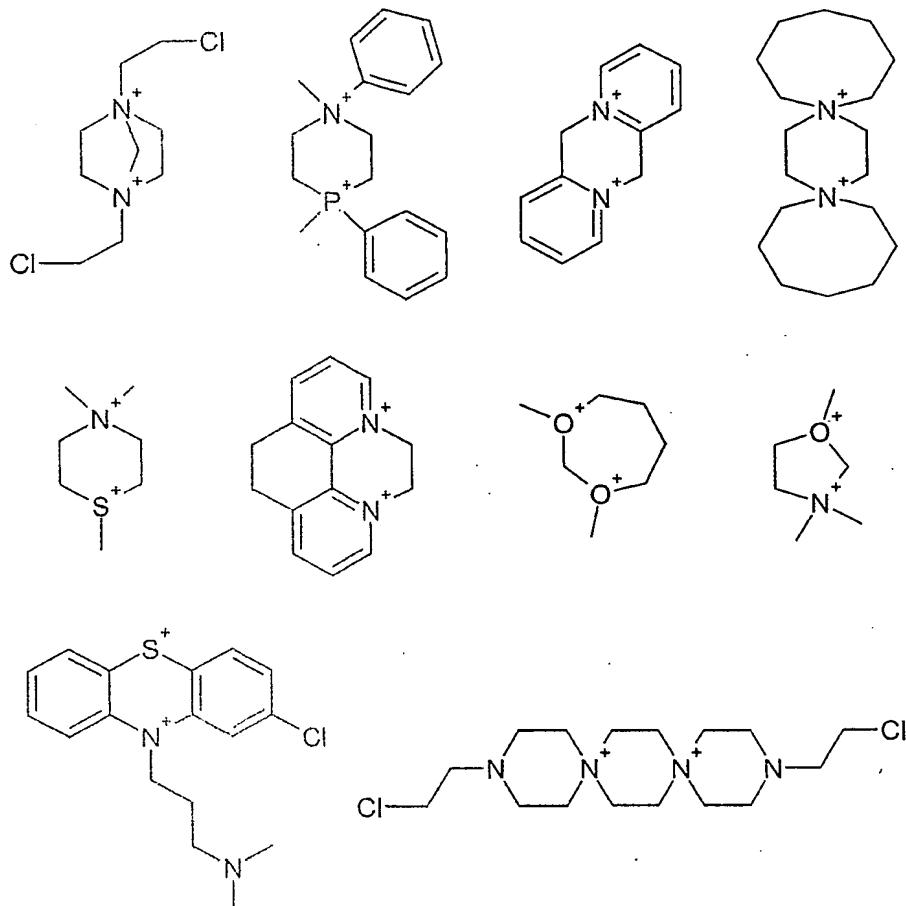
wobei das heterocyclische Dikation ein 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-gliedriger Ring ist.

25 In bevorzugten Salzen besitzt das Dikation einen heterocyclischen, gesättigten oder ungesättigten Fünf-, Sechs- oder Siebenring.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für derartige erfindungsgemäße Dikationen :

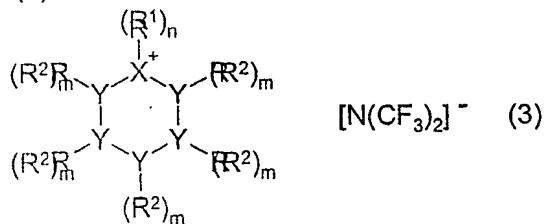
30





5

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Salze gemäß der allgemeinen Formel (3)



10

die ein Bis(trifluormethyl)imid-Anion und ein gesättigtes teilweise oder vollständig ungesättigtes, heterocyclisches Kation enthalten, dessen heterocyclischer Sechsring keine Kohlenstoffatome enthält.

Dabei bedeuten:

X, Y jeweils unabhängig voneinander N, P, O oder S

5 n eine ganze Zahl ausgewählt aus 0, 1 oder 2 derart, dass X entsprechend seiner Bindungswertigkeit abgesättigt ist, vermehrt um 1,

m eine ganze Zahl ausgewählt aus 0, 1 oder 2 derart, dass Y entsprechend seiner Bindungswertigkeit abgesättigt ist,

10 R^1, R^2 -H mit der Maßgabe, dass keine Bindung zum positiv geladenen Heteroatom vorliegt,
geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 Kohlenstoffatomen
geradketiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 Kohlenstoffatomen und
einer oder mehreren Doppelbindungen
geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2-20 Kohlenstoffatomen und
einer oder mehreren Dreifachbindungen
gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit
3-7 Kohlenstoffatomen

20 Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, mit der Maßgabe, dass für
 $X = N, O, S$ keine Halogen-Heteroatom-Bindung vorliegt,
-OR mit der Maßgabe, dass das substituierte Heteroatom nicht O oder
S ist,

25 wobei die R^2 und/oder R^1 in unterschiedlicher und/oder gleicher Position des heterocyclischen Ringes jeweils gleich oder verschieden sind,

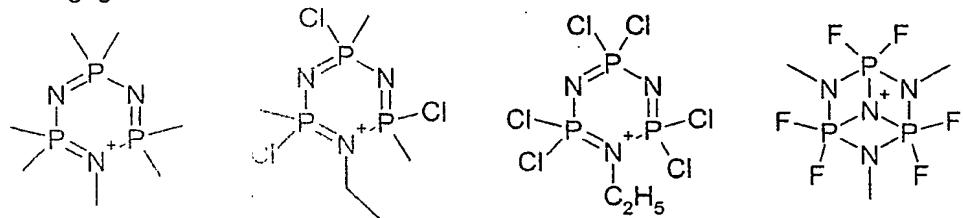
30 wobei die R^2 und/oder R^1 paarweise durch Einfach- oder
Doppelbindung miteinander verbunden sein können,

35 wobei ein oder mehrere R^2 und/oder R^1 teilweise oder vollständig mit Halogenen, insbesondere -F und/oder -Cl, oder teilweise mit -CN oder -NO₂, substituiert sein können, mit der Maßgabe, dass nicht alle R^2 und R^1 vollständig halogeniert sind,

und wobei ein oder zwei Kohlenstoffatome des R¹ und/oder R² durch Heteroatome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₂O-, -N=, -P=, -NH-, -PH-, -NR'- und -PR' mit R' = nicht, teilweise oder perfluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl oder -C₆F₅, ersetzt sein können, wobei die α-Position des R¹ für X = O, S nicht ersetzt ist.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für derartige erfindungsgemäße Kationen :

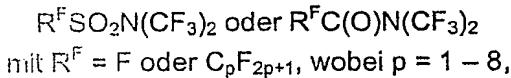
10



15

Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen unter milden Bedingungen einfach synthetisiert werden können. Die erfindungsgemäßen Salze werden mit hohen Ausbeuten isoliert.

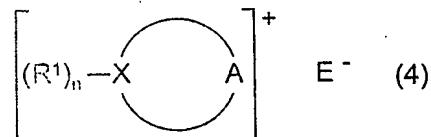
Hierzu werden Verbindungen der allgemeinen Formel



20

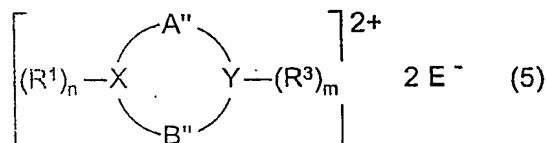
mit einem Alkalifluorid der allgemeinen Formel

DF mit D ausgewählt aus der Gruppe der Alkalimetalle in einem polaren organischen Lösungsmittel umgesetzt und anschließend oder gleichzeitig wird ein Salz der allgemeinen Formel (4)



25

oder ein Salz der allgemeinen Formel (5) zugegeben



mit einem gesättigten, teilweise oder vollständig ungesättigten, heterocyclischen 4- bis 9-gliedrigen Mono- oder Dikation und einem Anion E^- ausgewählt aus der Gruppe F^- , Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , ClO_4^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $SbCl_6^-$, PF_6^- , $R^F SO_3^-$, FSO_3^- , $(R^F)_2P(O)O^-$, $R^F P(O)_2O^-$, RSO_3^- , $ROSO_3^-$, $\frac{1}{2}SO_3^{2-}$, CN^- , SCN^- , $R^F C(O)O^-$,

5 $RC(O)O^-$, 2,4-Dinitrophenolat und 2,4,6-Trinitrophenolat mit R^F = perfluorierte C_1 bis C_8 -Alkylgruppe oder perfluorierte Arylgruppe und R = C_1 bis C_8 -Alkylgruppe oder Arylgruppe.

Die Heteroatome X und Y, die Parameter n und m, die Kohlenwasserstoffketten A, 10 A'' und B'' sowie die Substituenten R^1 , R^2 und R^3 der Salze der allgemeinen Formel (4) bzw. (5) sind dabei definiert wie diejenigen in den allgemeinen Formeln (1) bzw. (2).

15 Bevorzugt wird bei der Reaktion fluoralkyliertes Sulfonsäurebis(trifluormethyl)amid zur Umsetzung mit dem Alkalifluorid verwendet.

In einer erfindungsgemäß bevorzugten Variante wird das Verfahren als Eintopfreaktion durchgeführt, d.h. das Zwischenprodukt aus Alkalifluorid und fluoralkyliertem Sulfonsäurebis(trifluormethyl)amid bzw. Acylbis(trifluormethyl)amid 20 wird nicht isoliert, sondern direkt mit dem Salz der allgemeinen Formel (4) oder (5) umgesetzt. Vorzugsweise werden die Reaktanden in annähernd äquimolarer Menge eingesetzt, wobei bei Verwendung des Acylbis(trifluormethyl)amids dieses in zweifach äquimolarer Menge eingesetzt wird.

25 5 Wird das Salz der allgemeinen Formel (4) oder (5) in Form seines Fluorids eingesetzt, d.h. wenn $E^- = F^-$ ist, kann die erfindungsgemäße Umsetzung direkt in einer Eintopfreaktion und ohne zugesetztes Alkalifluorid DF durchgeführt werden.

30 Es können flüchtige Nebenprodukte entstehen, die dann unter Vakuum entfernt werden. Meistens bilden sich jedoch in den verwendeten Lösungsmitteln unlösliche Nebenprodukte, die durch Filtration abgetrennt werden. Das Lösungsmittel wird gegebenenfalls zusammen mit flüchtigen Nebenprodukten unter reduziertem Druck entfernt. Die erfindungsgemäßen Salze können in der Regel mit Ausbeuten über 80% isoliert werden.

35 Um die gegebenenfalls zu niedrige Reinheit zu verbessern, kann das erfindungsgemäße Salz in einem polaren organischen Lösungsmittel gelöst und

mit Rubidiumimid $\text{Rb}^+ \text{N}(\text{CF}_3)_2^-$ behandelt werden. Das sich bildende, ausfallende Rubidiumsalz wird dann abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Als Alkalifluorid wird erfindungsgemäß bevorzugt Kalium- oder Rubidiumfluorid

5 verwendet, besonders bevorzugt das kostengünstigere Kaliumfluorid.

Das erfindungsgemäß bevorzugte polare organische Lösungsmittel ist ausgewählt aus der Gruppe Acetonitril, Dimethoxyethan, Dimethylformamid und Propionitril.

10 Vorzugsweise wird die erfindungsgemäße Umsetzung bei Temperaturen zwischen -40°C und 80°C, insbesondere zwischen 0°C und 40°C und ganz besonders bevorzugt bei Raumtemperatur, durchgeführt.

15 Alle erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen salzartigen Charakter, relativ niedrige Schmelzpunkte (meist unter 100°C) und können als ionische Flüssigkeiten verwendet werden.

20 Die erfindungsgemäßen Salze können als Lösungsmittel für viele synthetische oder katalytische Reaktionen eingesetzt werden, z.B. Friedel-Crafts-Acylierung und -Alkylierung, Diels-Alder-Cycloadditionen, Hydrogenierungs- und Oxidationsreaktionen, Heck-Reaktionen. Weiterhin können zum Beispiel fluorierte Lösungsmittel für sekundäre und primäre Batterien synthetisiert werden.

Sie eignen sich als Reagenzien zur Einführung von $\text{N}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppen.

25 Beispielsweise können $\text{N}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppen in organischen Halogenverbindungen die Halogenatome substituieren. Des Weiteren sind die erfindungsgemäßen Salze als Vorstufen für die Herstellung von Flüssigkristallverbindungen und von Wirkstoffen u.a. für Arznei- und Pflanzenschutzmittel von Interesse.

30 Auch der Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen als nichtwässriger Elektrolyt gegebenenfalls in Kombination mit anderen, dem Fachmann bekannten Elektrolyten ist möglich.

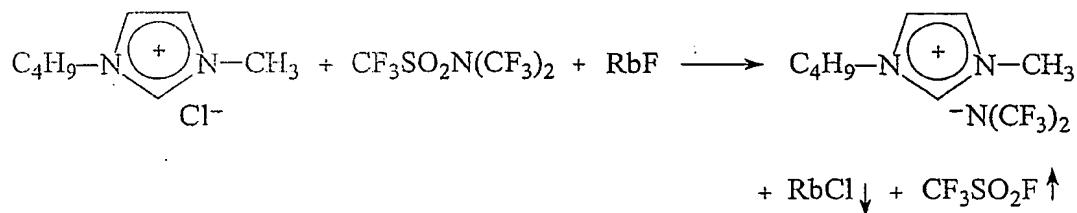
35 Daneben können die erfindungsgemäßen Salze als nichtwässrige, polare Substanzen in geeigneten Reaktionen als Phasentransferkatalysator oder als Medium zur Heterogenisierung von homogenen Katalysatoren verwendet werden.

Die vollständige Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten Anmeldungen, Patente und Veröffentlichungen ist durch Bezugnahme in diese Anmeldung eingeführt.

5 Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen und Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibende, keineswegs als in irgendeiner Weise limitierende Offenbarung aufzufassen.

10 Alle NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Spektrometer Avance 300 gemessen (^1H : 300,13 MHz, ^{19}F : 282,40 MHz).

15 Beispiel 1



Eine Lösung von 2.93 g (12.3 mmol) $\text{Rb}^+ \text{N}(\text{CF}_3)_2^-$, die aus 1.29 g (12.3 mmol)

RbF und 3.63 g (12.7 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$ in 10 cm³ trockenem Acetonitril

20 hergestellt wurde, wird bei Raumtemperatur unter Röhren zu einer Lösung aus 2.15 g (12.3 mmol) 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid in 5 cm³ trockenem Acetonitril gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt und das ungelöste RbCl wird abfiltriert und mit trockenem Acetonitril (2 x 5 cm³) gewaschen. Das Acetonitril wird im Vakuum von 120 Pa entfernt und der Rückstand wird 2 Stunden im Vakuum bei 50°C getrocknet. Es werden 3.24 g

25 ölartige Stoffe gewonnen.

Die Ausbeute an 1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethyl)imid, $[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2]^+$ $\text{N}(\text{CF}_3)_2^-$, beträgt 90.5 %.

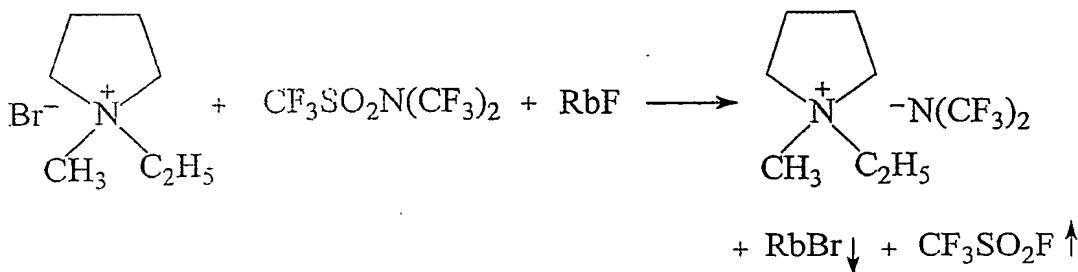
30

^{19}F -NMR (Referenz: CCl_3F ; Lösungsmittel: CD_3CN): -37.35 s

¹H-NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD₃CN): 0.93 t (CH₃); 1.32 m (CH₂); 1.83 m (CH₂); 3.87 s (CH₃); 4.17 t (CH₂); 7.46 dd (CH); 7.51 dd (CH); 9.08 br s (CH); J_{H,H} = 7.3 Hz; J_{H,F} = 7.4 Hz; J_{H,H} = 1.8 Hz

5

Beispiel 2



10 Eine Lösung von 4.65 g (19.6 mmol) Rb⁺N(CF₃)₂⁻, die aus 2.05 g (19.6 mmol) RbF und 5.95 g (20.9 mmol) CF₃SO₂N(CF₃)₂ in 20 cm³ trocknem Acetonitril hergestellt wurde, wird bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung aus 3.65 g (18.8 mmol) N-Methyl-N-ethylpyrrolidiniumbromid in 20 cm³ trocknem Acetonitril gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 15 min bei Raumtemperatur
15 gerührt und das ausgefallende RbBr wird abfiltriert und mit trocknem Acetonitril (2 x 5 cm³) gewaschen. Das Acetonitril wird im Vakuum von 1.4 Pa entfernt und der Rückstand wird 2 Stunden im Vakuum bei 60-65°C getrocknet. Es werden 4.68 g feste Stoffe gewonnen. Der Schmelzpunkt liegt bei 80-85°C.

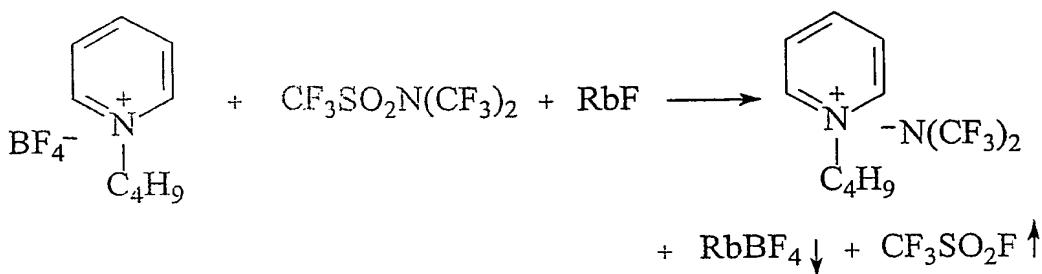
20 Die Ausbeute an N-Methyl-N-ethylpyrrolidinium-bis(trifluormethyl)imid, [C₇H₁₆N]⁺ N(CF₃)₂⁻, beträgt 93.4 %.

¹⁹F-NMR (Referenz: CCl₃F; Lösungsmittel: CD₃CN): -36.36 s

25 ¹H-NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD₃CN): 1.34 tm (CH₃); 2.17 m (2CH₂); 2.27 s (CH₃); 3.31 s (CH₂); 3.47 m (2CH₂); J_{H,H} = 7.3 Hz

Beispiel 3

30



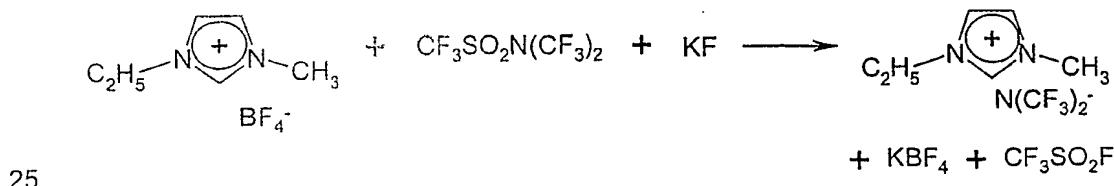
Eine Lösung von 6.93 g (29.2 mmol) $\text{Rb}^+ \text{N}(\text{CF}_3)_2^-$, die aus 2.05 g (29.2 mmol) RbF und 8.43 g (29.6 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$ in 20 cm³ trocknem Acetonitril hergestellt wurde, wird bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung aus 6.50 g (29.1 mmol) N-Butylpyridiniumtetrafluorborat in 15 cm³ trocknem Acetonitril gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt und das ausfallende RbBF_4 wird abfiltriert und mit trocknem Acetonitril (2 x 5 cm³) gewaschen. Das Acetonitril wird im Vakuum von 1.4 Pa entfernt und der Rückstand wird 2 Stunden im Vakuum bei 60-65°C getrocknet. Es werden 8.28 g ölartige Stoffe gewonnen.

Die Ausbeute an N-Butylpyridinium-bis(trifluormethyl)imid, $[\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}]^+ \text{N}(\text{CF}_3)_2^-$, beträgt 98.7 %.

15 ^{19}F -NMR (Referenz: CCl_3F ; Lösungsmittel: CD_3CN): -36.23 s

^1H -NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD_3CN): 0.95 t (CH_3); 1.38 m (CH_2); 1.96 m (CH_2); 4.59 t (CH_2); 8.06 m (2CH); 8.54 tt (CH); 8.92 dm (2CH); $J_{\text{H,H}}^3 = 7.3$ Hz; $J_{\text{H,H}}^3 = 7.5$ Hz; $J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz; $J_{\text{H,H}} = 1.3$ Hz

Beispiel 4



Eine Lösung von $\text{K}^+ \text{N}(\text{CF}_3)_2^-$, die aus 1.90 g (32.7 mmol) sprühgetrocknetem Kaliumfluorid KF und 9.14 g (32.1 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$ in 25 cm³ trocknem Dimethylformamid hergestellt wurde, wird bei Raumtemperatur unter Röhren zu einer Lösung aus 6.28 g (31.7 mmol) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat 5 in 10 cm³ trocknem Dimethylformamid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einem Eisbad gekühlt. Das ausfallende KBF_4 wird abfiltriert und mit trocknem Dimethylformamid (10 cm³) gewaschen. Das Lösungsmittel wird bei 30-35°C im Vakuum von 1.3 Pa entfernt. Die Flüssigkeit wird vom Niederschlag getrennt. Es werden 7.8 g rot-gelbliche, 10 ölartige Stoffe gewonnen.

Die Ausbeute an 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethyl)imid, $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2]^+ \text{N}(\text{CF}_3)_2^-$, beträgt 93,5 % bei einer Reinheit (nach ¹⁹F-NMR Messung) vom 86,5 %.

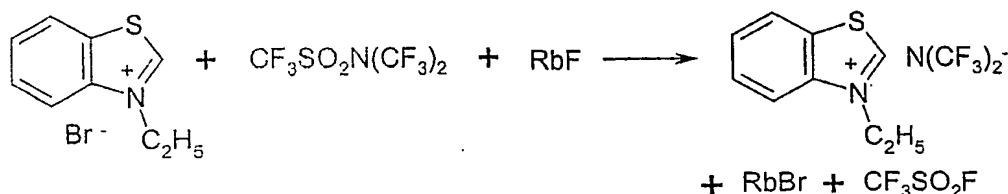
Um die Reinheit zu verbessern, wird das Salz in 10 cm³ trockenem Acetonitril 15 gelöst und mit einer Lösung von 1.35 g (5.7 mmol) $\text{Rb}^+ \text{N}(\text{CF}_3)_2^-$ in 8 cm³ trockenem Acetonitril bei Raumtemperatur behandelt. Das ausfallende RbBF_4 wird abfiltriert und mit trockenem Acetonitril (5 cm³) gewaschen. Das Acetonitril wird bei 30-35°C im Vakuum von 1.3 Pa entfernt. Es werden 7.8 g 1-Ethyl-3- 20 methylimidazolium-bis(trifluormethyl)imid, $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2]^+ \text{N}(\text{CF}_3)_2^-$ mit einer Reinheit von 98% gewonnen.

¹⁹F-NMR (Referenz: CCl_3F ; Lösungsmittel: CD_3CN): -36.41 s

¹H-NMR (Referenz: TMS; Lösungsmittel: CD_3CN): 1.45 t (CH_3); 3.84 s (CH_3); 4.18 q (CH_2); 7.40 t (CH); 7.46 t (CH); 8.92 br. s (CH); $J_{\text{H,H}}^3 = 7.3$ Hz; $J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz

Beispiel 5

30



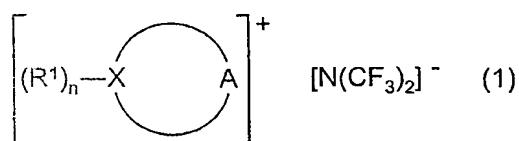
Eine Lösung von 0.69 g (2.9 mmol) $\text{Rb}^+ \text{N}(\text{CF}_3)_2^-$, die aus 0.303 g (2.9 mmol) Rubidiumfluorid RbF und 0.83 g (2.9 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$ in 5 cm^3 trocknem Acetonitril hergestellt wurde, wird bei -35 bis -38°C unter Rühren zu einer Lösung aus 0.71 g (2.9 mmol) N-Ethylbenzothiazoliumbromid in 10 cm^3 trocknem

- 5 Acetonitril gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 15 min bei -35 bis -38°C gerührt und anschließend wird das ausgefallene RbBr bei dieser Temperatur abfiltriert und mit trocknem Acetonitril ($2 \times 5 \text{ cm}^3$) gewaschen. Der Rückstand sind 0.48 g Rubidumbromid (positive Probe mit Silbernitrat sowie keine Signale in den ^1H und ^{19}F NMR-Spektren). NMR-spektroskopische Untersuchung der Acetonitril-Lösung
- 10 bei niedriger Temperatur (-30°C) zeigte die Bildung von N-Ethylbenzothiazolium-bis(trifluormethyl)imic.

^{19}F -NMR (Referenz: CCl_3F ; Lösungsmittel: CD_3CN): -39.15 s

Patentansprüche

1. Salze gesättigter, teilweise oder vollständig ungesättigter, heterocyclischer Kationen mit dem Bis(trifluormethyl)imid-Anion, $N(CF_3)_2^-$, die die allgemeine
 5 Formel (1)



besitzen, mit

X = N, P, O oder S

10 n = eine ganze Zahl ausgewählt aus 0, 1 oder 2, derart dass X entsprechend seiner Bindungswertigkeit abgesättigt ist, vermehrt um 1,

15 A = eine gesättigte, teilweise oder ganz ungesättigte 3- bis 8gliedrige Kohlenwasserstoffkette, bei der alle Kohlenstoffatome bis auf eines durch gleiche oder unterschiedliche Heteroatome, ausgewählt aus N, P, O und S, ersetzt sein können, wobei die Kohlenstoffatome der Kohlenwasserstoffkette und die darin befindlichen Heteroatome entsprechend ihrer Bindungswertigkeit mit Substituenten R^2 abgesättigt sind,

20 R^1, R^2 = -H mit der Maßgabe, dass keine Bindung zum positiv geladenen Heteroatom vorliegt, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 Kohlenstoffatomen geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Doppelbindungen
 25 geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2-20 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen

gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl
mit 3-7 Kohlenstoffatomen
Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, mit der Maßgabe,
dass für X = N, O, S keine Halogen-Heteroatom-Bindung
vorliegt,

5 -NO₂ mit der Maßgabe, dass keine Bindung zu einem positiv
geladenen Heteroatom vorliegt,
-CN mit der Maßgabe, dass keine Bindung zu einem positiv
geladenen Heteroatom vorliegt,

10 wobei die R² und/oder R¹ in unterschiedlicher und/oder gleicher
Position des heterocyclischen Ringes jeweils gleich oder
verschieden sind,
wobei die R² und/oder R¹ paarweise durch Einfach- oder
Doppelbindung miteinander verbunden sein können,

15 wobei ein oder mehrere R² und/oder R¹ teilweise oder
vollständig mit Halogenen, insbesondere -F und/oder -Cl, oder
teilweise mit -CN oder -NO₂, substituiert sein können, mit der
Maßgabe, dass nicht alle R² und R¹ vollständig halogeniert
sind,

20 und wobei ein oder zwei Kohlenstoffatome des R¹ und/oder R²
durch Heteroatome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt
sind: der Gruppe -O-, -C(O)-, C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₂O-,
-N=, -P=, -NH-, -PH-, -NR' und -PR' mit R' = nicht, teilweise
oder perfluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl oder -C₆F₅, ersetzt sein
25 können, wobei die α-Position des R¹ für X = O, S nicht ersetzt
ist.

2. Salze nach Anspruch 1, worin A eine 4-, 5- oder 6-gliedrige
Kohlenwasserstoffkette ist.

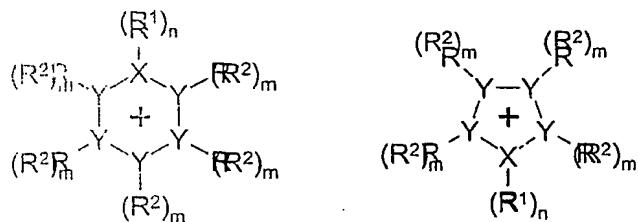
3. Salze nach Anspruch 1 oder 2, worin A eine Kohlenwasserstoffkette ist, bei
30 der null, ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt aus
N, P, O und S, ersetzt sind.

4. Salze nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin
 R^1, R^2 unabhängig voneinander die Bedeutung
 -H mit der Maßgabe, dass keine Bindung zum positiv
 geladenen Heteroatom vorliegt,

5 Halogen, insbesondere Fluor, mit der Maßgabe, dass für
 $X = N, O, S$ keine Halogen-Heteroatom-Bindung vorliegt,
 geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-6 Kohlenstoff-
 atomen, insbesondere $-CH_3, -C_2H_5, -n-C_3H_7, -CH(CH_3)_2,$
 $-n-C_4H_9, -n-C_6H_{13},$

10 geradkettiges oder verzweigtes, teil- oder perfluoriertes Alkyl
 mit 1-6 Kohlenstoffatomen, insbesondere $-CF_3, -C_2F_5, -C_4F_9,$
 haben.

15 5. Salze nach den in us. Ansprüchen 1 bis 4, bei denen das gesättigte, teilweise
 oder vollständig ungesättigte, heterocyclische Kation ausgewählt ist aus der
 folgenden Gruppe:



mit

$X = N, P, O$ oder S

20 $Y =$ jeweils unabhängig voneinander N, P, O oder C ,
 wobei mindestens ein $Y = C$ ist

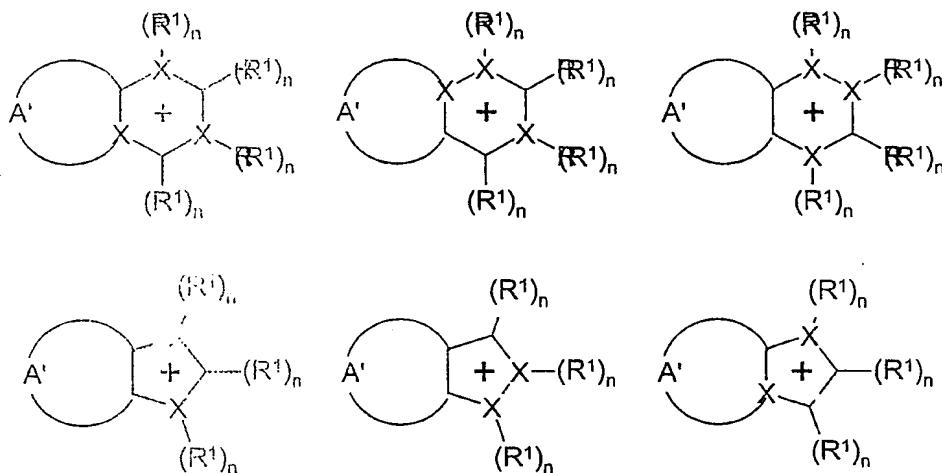
$n =$
 0 für ungesättigtes $X = O, S$
 1 für gesättigtes $X = O, S$ oder für ungesättigtes $X = N, P$
 2 für gesättigtes $X = N, P$

$m =$

- ✓ für gesättigtes $Y = O, S$ oder für ungesättigtes $Y = N, P$
- 1 für gesättigtes $Y = N, P$ oder für $Y = sp^2\text{-C}$
- 2 für $Y = sp^3\text{-C}$

wobei die Reste R^1, R^2 wie in Anspruch 1 definiert sind.

5 6. Salze nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei denen das gesättigte, teilweise oder vollständig ungesättigte, heterocyclische Kation ausgewählt ist aus der folgenden Gruppe:



10

mit

$X =$ jeweils unabhängig voneinander N, P, O, S oder C ,
wobei mindestens ein $X = N, P, O$ oder S ist

15

$n =$

- 0 für gesättigtes $X = O, S$ oder für ungesättigtes $X = N, P$
- 1 für gesättigtes $X = N, P$ oder für $X = sp^2\text{-C}$
oder für Substitution am sp^2 -Ringkohlenstoffatom
- 2 für $X = sp^3\text{-C}$
oder für Substitution am sp^3 -Ringkohlenstoffatom

wobei n um 1 vermehrt ist für ein $X = N, P, O$ oder S

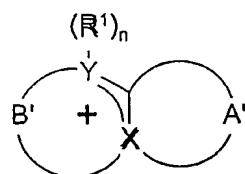
A' = gesättigte, teilweise oder vollständig ungesättigte 2- bis 7-gliedrige Kohlenwasserstoffkette,
wobei die Kohlenstoffatome der Kohlenwasserstoffkette entsprechend ihrer Bindungswertigkeit mit Substituenten R² abgesättigt sind

5

wobei die Reste R¹, R² wie in Anspruch 1 definiert sind mit der Maßgabe, dass die Substituenten R¹ in α -Stellung zum positiv geladenen Heteroatom keine Methyengruppe direkt benachbart zum heterocyclischen Ring besitzen.

10

7. Salze nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei denen das gesättigte, teilweise oder vollständig ungesättigte, heterocyclische Kation die folgende Struktur besitzt



mit

15

X = F oder Cl

Y = N, P, O oder S

n = 0 für Y = O, S
1 für Y = N, P

20

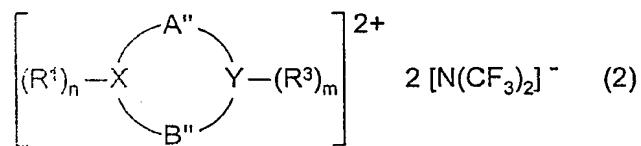
A' = gesättigte, teilweise oder vollständig ungesättigte 2- bis 7-gliedrige Kohlenwasserstoffkette,

B' = gesättigte, teilweise oder vollständig ungesättigte 1- bis 6-gliedrige Kohlenwasserstoffkette,

wobei alle Kohlenstoffatome der Kohlenwasserstoffketten A' und B' bis auf eines durch gleiche oder unterschiedliche Heteroatome, ausgewählt aus N, P, O und S, ersetzt sein können
 und wobei die Kohlenstoffatome der Kohlenwasserstoffketten A' und B'
 entsprechend ihrer Bindungswertigkeit mit Substituenten R² abgesättigt sind
 und wobei die Reste R¹, R² wie in Anspruch 1 definiert sind.

8. Salze gesättigter, teilweise oder vollständig ungesättigter, heterocyclischer Dikationen mit dem Bis(trifluormethyl)imid-Anion, N(CF₃)₂⁻, die die allgemeine Formel (2)

10



besitzen, mit

X, Y = jeweils unabhängig voneinander N, P, O oder S

15

n, m = eine ganze Zahl ausgewählt aus 0, 1 oder 2, derart dass X und Y jeweils entsprechend ihrer Bindungswertigkeit abgesättigt sind, vermehrt um 1,

20

A'', B'' = gesättigte, teilweise oder ganz ungesättigte 0- bis 4-gliedrige Kohlenwasserstoffkette,
 ... hier die Kohlenstoffatome durch gleiche oder unterschiedliche Heteroatome, ausgewählt aus N, P, O und S, ersetzt sein können,
 wobei in den Ketten A'' und B'' zusammen mindestens ein Kohlenstoffatom enthalten ist und
 wobei die Kohlenstoffatome der Kohlenwasserstoffketten A'' und B'' und die darin befindlichen Heteroatome entsprechend ihrer Bindungswertigkeit mit Substituenten R² abgesättigt sind,

25

$R^1, R^2, R^3 = -H$ mit der Maßgabe, dass keine Bindung zum positiv geladenen Heteroatom vorliegt,
geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 Kohlenstoffatomen

5 gerakettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Doppelbindungen
geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2-20 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen
gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 Kohlenstoffatomen

10 Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, mit der Maßgabe, dass für $X, Y = N, O, S$ keine Halogen-Heteroatom-Bindung vorliegt,
 $-NO_2$ mit der Maßgabe, dass keine Bindung zu einem positiv geladenen Heteroatom vorliegt,
 $-C(=O)R$ mit der Maßgabe, dass keine Bindung zu einem positiv geladenen Heteroatom vorliegt,

15 wobei die R^1, R^2 und/oder R^3 in unterschiedlicher und/oder gleicher Position des heterocyclischen Ringes jeweils gleich oder verschieden sind,

20 wobei die R^1, R^2 und/oder R^3 paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können,

25 wobei ein oder mehrere R^1, R^2 und/oder R^3 teilweise oder vollständig mit Halogenen, insbesondere $-F$ und/oder $-Cl$, oder teilweise mit $-CN$ oder $-NO_2$, substituiert sein können, mit der Maßgabe, dass nicht alle R^1, R^2 und R^3 vollständig halogeniert sind,

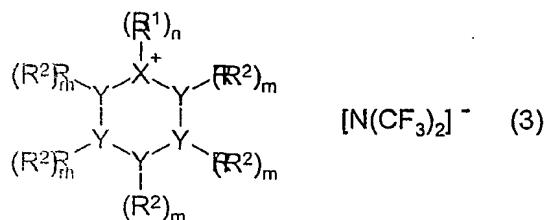
30 Wobei wobei ein oder zwei Kohlenstoffatome des R^1, R^2 und/oder R^3 durch Heteroatome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt aus der Gruppe $-O-, -C(O)-, C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO_2-, -SO_2O-, -N=, -P=, -NH-, -PH-, -NR'-$ und $-PR'$ mit $R' =$ nicht, teilweise oder perfluoriertes C_1 - bis C_6 -Alkyl oder

$\text{-C}_6\text{F}_5$, ersetzt sein können, wobei die α -Positionen des R^1 und des R^3 für $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ oder $\text{Y} = \text{O}, \text{S}$ nicht ersetzt sind,

wobei das heterocyclische Dikation ein 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-gliedriger Ring ist.

5 9. Salze nach Anspruch 8, worin das heterocyclische Dikation ein 5-, 6- oder 7-gliedriger Ring ist

10. Salze gesättigter, teilweise oder vollständig ungesättigter, heterocyclischer Kationen mit dem Bis(trifluormethyl)imid-Anion, $\text{N}(\text{CF}_3)_2^-$, die die allgemeine Formel (3)



besitzen, mit

$\text{X}, \text{Y} =$ jeweils unabhängig voneinander N, P, O oder S

$n =$ eine ganze Zahl ausgewählt aus 0, 1 oder 2 derart, dass X entsprechend seiner Bindungswertigkeit abgesättigt ist, vermehrt um 1,

$m =$ eine ganze Zahl ausgewählt aus 0, 1 oder 2 derart, dass Y entsprechend seiner Bindungswertigkeit abgesättigt ist,

$\text{R}^1, \text{R}^2 =$ mit der Maßgabe, dass keine Bindung zum positiv geladenen Heteroatom vorliegt,

geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 Kohlenstoffatomen

geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Doppelbindungen

geradketiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2-20 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen
gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 Kohlenstoffatomen

5 Halogen, insbesondere Chlor, mit der Maßgabe, dass für X, Y = N, O, S keine Halogen-Heteroatom-Bindung vorliegt, -Cl, mit der Maßgabe, dass das substituierte Heteroatom nicht O oder S ist,

10 wobei die R² und/oder R¹ in unterschiedlicher und/oder gleicher Position des heterocyclischen Ringes jeweils gleich oder verschieden sind,

15 wobei die R² und/oder R¹ paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können,
wobei ein oder mehrere R² und/oder R¹ teilweise oder vollständig mit Halogenen, insbesondere -F und/oder -Cl, oder teilweise mit -CN oder -NO₂, substituiert sein können, mit der Maßgabe, dass nicht alle R² und R¹ vollständig halogeniert sind,

20 und wobei ein oder zwei Kohlenstoffatome des R¹ und/oder R² durch Heteroatome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₂O-, -N=, -P=, -NH-, -PH-, -NR' und -PR' mit R' = nicht, teilweise oder perfluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl oder -C₆F₅, ersetzt sein können, wobei die α-Position des R¹ für X = O, S nicht ersetzt ist.

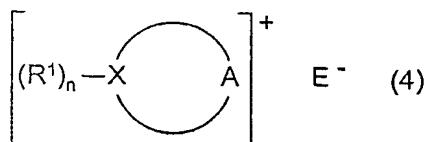
25

11. Verfahren zur Herstellung von Salzen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass ein Alkalifluorid der allgemeinen Formel DF mit D ausgewählt aus der Gruppe der Alkalimetalle in einem polaren organischen Lösungsmittel umgesetzt wird mit

30 R^FSO₂N(CF₃)₂ oder R^FC(O)N(CF₃)₂

mit $R^F = F$ oder $\text{C}_p\text{F}_{2p+1}$, wobei $p = 1 - 8$,

und einem Salz der allgemeinen Formel (4)



mit

5 $E^- = \text{Cl}^-, \text{U}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-, \text{AsF}_6^-, \text{SbF}_6^-, \text{SbCl}_6^-, \text{PF}_6^-, R^F\text{SO}_3^-,$
 $\text{FSO}_3^-, (\text{R}^F)_2\text{P}(\text{O})\text{O}^-, \text{R}^F\text{P}(\text{O})_2\text{O}^-, \text{RSO}_3^-, \text{ROSO}_3^-, \frac{1}{2}\text{SO}_3^{2-}, \text{CN}^-$
 $, \text{SCN}^-, \text{R}^F\text{C}(\text{O})\text{O}^-, \text{RC}(\text{O})\text{O}^-, 2,4,6-$
 $\text{Trinitrophenolat, wobei } R^F \text{ eine perfluorierte C}_1 \text{ bis C}_8-$
 $\text{Alkylgruppe oder perfluorierte Arylgruppe und R eine C}_1 \text{ bis C}_8-$
 $\text{Alkylgruppe oder Arylgruppe ist}$

10

$X = \text{N, P, O oder S}$

n = eine ganze Zahl ausgewählt aus 0, 1 oder 2, derart dass X entspricht seiner Bindungswertigkeit abgesättigt ist, vermehrt um 1,

15 A = eine gesättigte, teilweise oder ganz ungesättigte 3- bis 8-gliedrige Kohlenwasserstoffkette,
bei der alle Kohlenstoffatome bis auf eines durch gleiche oder unterschiedliche Heteroatome, ausgewählt aus N, P, O und S, ersetzt sein können,
wobei die Kohlenstoffatome der Kohlenwasserstoffkette und die darin befindlichen Heteroatome entsprechend ihrer Bindungswertigkeit mit Substituenten R^2 abgesättigt sind.

20

$R^1, R^2 = -H$ mit der Maßgabe, dass keine Bindung zum positiv geladenen Heteroatom vorliegt,

25 geräukettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 Kohlenstoffatomen

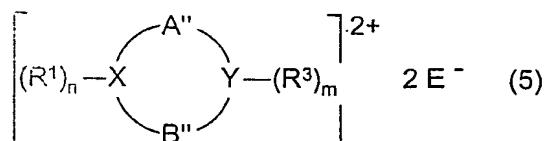
geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 Kohlenstoff-
atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen
geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2-20 Kohlenstoff-
atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen
5 $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl
mit 3-7 Kohlenstoffatomen
Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, mit der Maßgabe,
dass für X = N, O, S keine Halogen-Heteroatom-Bindung
vorliegt,
10 $-\text{R}\text{C}_2$ mit der Maßgabe, dass keine Bindung zu einem positiv
geladenen Heteroatom vorliegt,
 $-\text{CN}$ mit der Maßgabe, dass keine Bindung zu einem positiv
geladenen Heteroatom vorliegt,
15 wobei die R² und/oder R¹ in unterschiedlicher und/oder gleicher
Position des heterocyclischen Ringes jeweils gleich oder
verschieden sind,
wobei die R² und/oder R¹ paarweise durch Einfach- oder
Doppelbindung miteinander verbunden sein können,
20 wobei ein oder mehrere R² und/oder R¹ teilweise oder
vollständig mit Halogenen, insbesondere -F und/oder -Cl, oder
teilweise mit -CN oder -NO₂, substituiert sein können, mit der
Maßgabe, dass nicht alle R² und R¹ vollständig halogeniert
sind,
25 und wobei ein oder zwei Kohlenstoffatome des R¹ und/oder R²
durch Heteroatome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt
aus der Gruppe -O-, -C(O)-, C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₂O-,
-N=, -P=, -NH-, -PH-, -NR'- und -PR' mit R' = nicht, teilweise
oder perfluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl oder -C₆F₅, ersetzt sein
können, wobei die α -Position des R¹ für X = O, S nicht ersetzt
30 kann.
12. Verfahren zur Herstellung von Salzen nach einem der Ansprüche 8 oder 9,
dadurch gekennzeichnet, dass ein Alkalifluorid der allgemeinen

Formel DF mit Ü ausgewählt aus der Gruppe der Alkalimetalle in einem polaren organischen Lösungsmittel umgesetzt wird mit



mit $R^F = F$ oder $C_p F_{2p+1}$, wobei $p = 1 - 8$,

5 und einem Salz der allgemeinen Formel (5)



mit

10 $E^- = F^-, Cl^-, Br^-, I^-, BF_4^-, ClO_4^-, AsF_6^-, SbF_6^-, SbCl_6^-, PF_6^-, R^F SO_3^-, FSO_3^-, (R^F)_2 P(O)O^-, R^F P(O)_2 O^-, RSO_3^-, ROSO_3^-, \frac{1}{2}SO_3^{2-}, CN^-, SCN^-, R^F C(O)O^-, RC(O)O^-, 2,4-Dinitrophenolat oder 2,4,6-Trinitrophenolat, wobei R^F eine perfluorierte C_1 bis C_8 -Arylgruppe oder perfluorierte Arylgruppe und R eine C_1 bis C_8 -Arylgruppe oder Arylgruppe ist$

15 $X, Y =$ jeweils unabhängig voneinander N, P, O oder S

20 $n, m =$ eine ganze Zahl ausgewählt aus 0, 1 oder 2, derart dass X, Y jeweils entsprechend ihrer Bindungswertigkeit abgesättigt sind, vermehrt um 1,

25 $A'', B'' =$ gesättigte, teilweise oder ganz ungesättigte 0- bis 4-gliedrige Kohlenwasserstoffketten,
bei der die Kohlenstoffatome durch gleiche oder unterschiedliche Heteroatome, ausgewählt aus N, P, O und S, ersetzt sein können,
wobei in den Ketten A'' und B'' zusammen mindestens ein Kohlenstoffatom enthalten ist und
wobei die Kohlenstoffatome der Kohlenwasserstoffketten A''

und β'' und die darin befindlichen Heteroatome entsprechend ihrer Bindungswertigkeit mit Substituenten R^2 abgesättigt sind,

$R^1, R^2, R^3 = -H$ mit der Maßgabe, dass keine Bindung zum positiv geladenen Heteroatom vorliegt,
5 geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 Kohlenstoff-
atomen
geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 Kohlenstoff-
atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen
geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2-20 Kohlenstoff-
10 atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen
gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl
mit 3-7 Kohlenstoffatomen
Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, mit der Maßgabe,
15 dass für $X, Y = N, O, S$ keine Halogen-Heteroatom-Bindung
vorliegt,
Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, mit der Maßgabe,
dass keine Halogen-Heteroatom-Bindung vorliegt,
 $-NO_2$ mit der Maßgabe, dass keine Bindung zu einem positiv
geladenen Heteroatom vorliegt,
20 $-CN$ mit der Maßgabe, dass keine Bindung zu einem positiv
geladenen Heteroatom vorliegt,
wobei die R^1, R^2 und/oder R^3 in unterschiedlicher und/oder
gleicher Position des heterocyclischen Ringes jeweils gleich
oder verschieden sind,
25 wobei die R^1, R^2 und/oder R^3 paarweise durch Einfach- oder
Doppelbindung miteinander verbunden sein können,
wobei ein oder mehrere R^1, R^2 und/oder R^3 teilweise oder
vollständig mit Halogenen, insbesondere $-F$ und/oder $-Cl$, oder
teilweise mit $-CN$ oder $-NO_2$, substituiert sein können, mit der
30 Maßgabe, dass nicht alle R^1, R^2 und R^3 vollständig halogeniert
sind,

und wobei ein oder zwei Kohlenstoffatome des R¹, R² und/oder R³ durch Heteroatome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₂O-, -N=, -P=, -NH-, -PH-, -NR' und -PR' mit R' = nicht, teilweise oder perfluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl oder -C₆H₅, ersetzt sein können, wobei die α-Position des R¹ für X, Y, S nicht ersetzt ist,

wobei das heterocyclische Dikation ein 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-gliedriger Ring ist.

- 5 13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12,
dadurch gekennzeichnet, dass als Alkalifluorid KF oder RbF eingesetzt wird.
- 10 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei Temperaturen zwischen -40°C und 80°C, insbesondere bei 0°C bis 40°C, erfolgt.
- 15 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in einem polaren organischen Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Acetonitril, Dimethoxyethan, Dimethylformamid und Propionitril erfolgt.
- 20 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung als Eintopfreaktion durchgeführt wird.
- 25 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 16,
dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung für E⁻ = F⁻ ohne zugesetztes Alkalifluorid DF durchgeführt wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17,
dadurch gekennzeichnet, dass die Edukte für die Umsetzung in annähernd äquimolarinem Verhältnis zueinander eingesetzt werden.

19. Verwendung eines Salzes nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als ionische Flüssigkeit.
20. Verwendung eines Salzes nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als nicht-wässriger Elektrolyt.
- 5 21. Verwendung eines Salzes nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Reagenz zur Einführung von N(CF₃)₂-Gruppen.
22. Verwendung eines Salzes nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Phasentransferkatalysator.
- 10 23. Verwendung eines Salzes nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Zwischenprodukt für die Synthese von Flüssigkristallverbindungen oder Wirkstoffen insbesondere für Arznei- oder Pflanzenschutzmittel.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Salze aus Bis(trifluormethyl)imid-Anionen und gesättigten, teilweise oder ganz ungesättigten, heterocyclischen Kationen, ein
5 Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als ionische Flüssigkeiten.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.